



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 224 889
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86116581.9

51 Int. Cl.⁴: **B 01 D 53/00**

22 Anmeldetag: 28.11.86

30 Priorität: 29.11.85 DE 3542345

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.06.87 Patentblatt 87/24

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: Imhausen-Chemie Gesellschaft mit
beschränkter Haftung
Kaiserstrasse 95
D-7630 Lahr(DE)

72 Erfinder: Kleis, Gustav
Kiefernweg 9,
D-7630 Lahr-Kuhbach(DE)

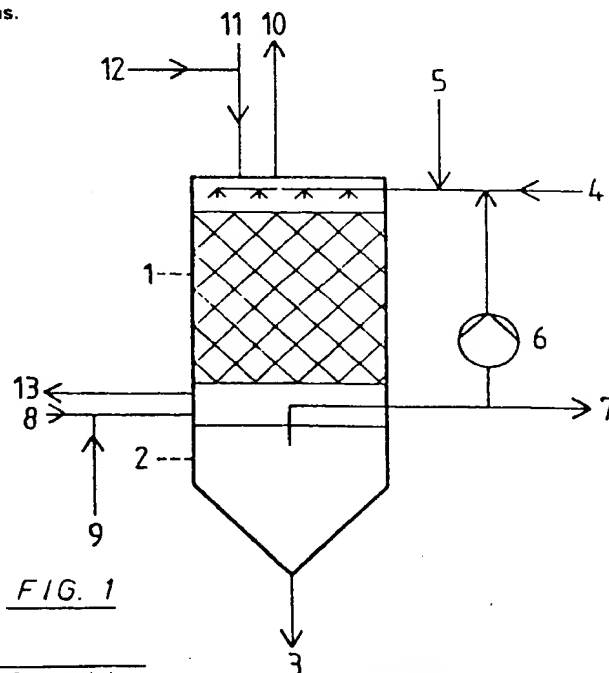
72 Erfinder: Renner, Hans Joachim Dr.
Kiefernweg 7,
D-7630 Lahr-Kuhbach(DE)

72 Erfinder: Schelchshorn, Joachim Dr.
Merzengasse 11,
D-7630 Lahr(DE)

74 Vertreter: Glawe, Delfs, Moll & Partner Patentanwälte
Postfach 26 01 62 Liebherrstrasse 20
D-8000 München 26(DE)

54 Verfahren zum Entfernen von Schwefelwasserstoff aus Abgas.

57 Zur Abtrennung von Schwefelwasserstoff aus Abgas wird das Abgas einem biologischen Reaktor, in welchem Mikroorganismen suspendiert oder auf einem Festbett vorhanden sind, zugeführt. Durch gleichzeitige Zuführung von Sauerstoff in einer Menge, die größer ist als die Sauerstoffmenge, die zur Oxidation des im Abgas enthaltenen Schwefelwasserstoffs zu elementarem Schwefel nötig ist, wird erreicht, daß als Ergebnis des Stoffwechselvorgangs der Mikroorganismen elementarer Schwefel oder eine in Wasser leicht lösliche Schwefel-Sauerstoff-Verbindung entsteht. Dieses Produkt kann leicht mittels Flüssigkeit aus dem Reaktor ausgetragen werden.



EP 0 224 889 A2

- 1 -

Imhausen-Chemie GmbH
D-7630 Lahr/Schwarzwald

WM/dl

B e s c h r e i b u n g

Verfahren zum Entfernen von Schwefel- wasserstoff aus Abgas

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen
von Schwefelwasserstoff aus Abgas, insbesondere aus
einem von anaeroben Prozessen stammenden Faulgas oder
Biogas, bei dem das Abgas durch einen biologischen Re-
aktor geleitet und der Schwefelwasserstoff durch die
10 Stoffwechseltätigkeit von in dem Reaktor vorhandenen
Mikroorganismen umgesetzt wird.

Schwefelwasserstoff tritt häufig als Beimengung von
Abgasen auf, beispielsweise in Kokereigas, Erdgas,
15 Biogas und in Abgasströmen spezifischer Industrien.
Die Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Abgasen
ist nicht nur wegen seiner Toxizität und Geruchs-
entwicklung erwünscht, sondern überall dort gebo-
ten, wo das Abgas einer Verbrennung zugeführt wird,
20 da im Verbrennungsprozeß aus Schwefelwasserstoff

- 2 -

Schwefeldioxid gebildet wird, welches korrosive Eigenschaften hat und bekanntlich eine starke Umweltbelastung darstellt.

- 5 Zur Reinigung von H_2S -haltigen Gasgemischen sind chemisch-physikalische Verfahren bekannt. So kann Schwefelwasserstoff durch eine Waschlösung absorp-
10 tiv aus dem Gasstrom entfernt und nach Regene-
ration der Waschlösung auf chemischem Weg - teil-
weise unter Einsatz von Katalysatoren - zu ele-
mentarem Schwefel umgewandelt werden. Aus
DE-PS 28 51 802 ist es bekannt, das Abgas mit
durch einen Schwefelbrenner erzeugtem Schwefel-
dioxid zusammenzubringen, welches mit dem im
15 Abgas enthaltenen Schwefelwasserstoff unter Bil-
dung von elementarem Schwefel reagiert. Aus der
DE-OS 33 31 189 ist ein Verfahren bekannt, bei dem
Faulgas aus einer Kläranlage durch eine Reinigungs-
masse geleitet wird, die Eisenoxid enthält, wel-
20 ches mit dem Schwefelwasserstoff des Faulgases
unter Bildung von Eisensulfid und Wasser reagiert.
Zur Regenerierung der Reinigungsmasse wird dem
Faulgas Luft zudosiert, deren Sauerstoff das
Eisensulfid wieder zu Eisenoxid oxidiert, wobei
25 elementarer Schwefel freigesetzt wird.

Neben den vorgenannten, rein chemisch arbeitenden Verfahren sind zur Reinigung von Abgasen allgemein biologische Verfahren bekannt, bei denen das Abgas durch einen biologischen Reaktor geleitet wird, in welchem das Abgas entweder mit einer Mikroorganismen enthaltenden Flüssigkeit zusammengebracht wird (Biowäscher) oder ein mit den Mikroorganismen besiedeltes Festbett durchströmt (Biofilter). Solche biologischen Abgasreinigungungsverfahren sind insbesondere aus den folgenden Druckschriften bekannt:

DE-OS 24 45 315:

Die Abgase durchströmen ein Kompostfilter, welches die abzutrennenden Verunreinigungen adsorbiert. Verbrauchtes Kompostmaterial, dessen Adsorptionsfähigkeit erschöpft ist, wird aus dem Filter ausgetragen.

DE-OS 33 22 688:

Abgase, die auch Schwefelwasserstoff enthalten können, werden durch ein biologisches Filter, insbesondere ein Kompostfilter geleitet, wobei dem Abgas zusätzlich leicht abbaubare organische Substanzen zugesetzt werden können; um auch halogenierte Verunreinigungen abtrennen zu können, wird der Biomasse ein Penicillium-Konzentrat zugegeben.

DE-OS 32 17 923:

Das Abgas wird durch ein Füllkörperbett geleitet, das mit Waschwasser berieselt wird. Die Füllkörper sind mit Mikroorganismen besiedelt, die die vom Waschwasser aus dem Abgas absorbierten Verunreinigungen biologisch abbauen, so daß das

- 4 -

aus dem Füllkörperbett austretende Waschwasser frei von Verunreinigungen ist und die Verunreinigungen bzw. ihre Abbauprodukte im Füllkörperbett verbleiben.

5

DE-OS 33 41 374:

Abgas, insbesondere Abluft von Kläranlagenreaktoren, wird zuerst

10 durch ein mit Waschwasser berieseltes Waschfilter und anschließend durch ein mit Mikroorganismen besiedeltes biologisches Filter geleitet.

DE-OS 33 45 944:

15 Abgas wird durch ein biologisches Filter, bestehend aus einem mit Bakterien besiedelten, adsorptiven Trägermaterial geleitet und die Bakterien gleichzeitig durch einen Flüssigkeitsstrom benetzt. Die eigentliche Abscheidung der Verunreinigungen aus dem Abgas erfolgt durch Adsorption an dem ad-

20 sorptiven Trägermaterial. Der anschließende Abbau der adsorbierten Verunreinigungen durch die Mikroorganismen bewirkt eine Regenerierung der Adsorptionsoberfläche des Trägermaterials.

25 DE-OS 34 28 798:

Aus einem Abwasserklärbecken entweichende Abgase, die auch Schwefelverbindungen enthalten können, durchströmen ein das Becken überdeckendes biologisches Filter aus offenporigen Stoffen, deren Poren

30 mit Mikroorganismen besiedelt sind.

Wenn derartige biologische Verfahren zur Abtrennung von Schwefelwasserstoff aus Abgas verwendet werden,

- 5 -

dann ergibt sich das Problem, daß das von den Mikroorganismen gebildete schwefelhaltige Abbauprodukt, z.B. Sulfat, im biologischen Filter verbleibt und mit der Zeit, insbesondere durch Absinken des

5 pH-Wertes, die biologische Wirksamkeit und Lebensfähigkeit der Mikroorganismen beeinträchtigt. Es muß deshalb ständig oder periodisch die Filtermasse erneuert werden. Die Regeneration der aus dem Reaktor ausgetragenen schwefelhaltigen Filtermasse,

10 z.B. Kompostmasse, ist problematisch und aufwendig.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein biologisches Reinigungsverfahren vorzusehen, welches speziell für die Abtrennung von Schwefelwasser-

15 stoff aus Abgas geeignet ist, welches einen kontinuierlichen Betrieb des biologischen Reaktors gestattet, ohne daß ein festes Reaktorbett ständig umgewälzt werden muß, und bei dem der aus dem Abgas entfernte Schwefel in einer problemlosen,

20 leicht zu handhabenden und leicht aus dem Reaktor auszutragenden Form anfällt.

Die Lösung der Aufgabe ist im Anspruch 1 angegeben. Die Unteransprüche beziehen sich auf vorteilhafte

25 weitere Ausgestaltungen.

Überraschend wurde gefunden, daß der in einem Gasstrom enthaltene Schwefelwasserstoff beim Durchströmen eines biologischen Reaktors - Rieselbettreaktor

30 oder Blasensäule -, dessen Mikroorganismenkultur befeuchtet sowie mit Nährstoffen und einer definierten Sauerstoffmenge versorgt wird, vorwiegend zu

- elementarem Schwefel umgewandelt wird. In dieser Form kann der Schwefel mit bekannten Separationsmethoden wie beispielsweise durch Sedimentation aus einem durch den biologischen Reaktor geleiteten Flüssigkeitsstrom abgetrennt werden, so daß weder durch Schwefelwasserstoff bzw. - nach Verbrennung - durch SO_2 im Gasstrom noch durch Sulfat im Flüssigkeitsstrom eine Belastung der Umwelt auftritt.
- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand der in den Figuren 1 bis 3 dargestellten Ausführungsbeispiele näher erläutert.

- Fig. 1 zeigt ein Fließschema für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß einer ersten Ausführungsform mit einem Rieselbettreaktor und Abtrennung des Schwefels durch Sedimentation.
- 20 Fig. 2 zeigt ein Fließschema einer zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, ebenfalls mit einem Rieselbettreaktor und mit separater Abtrennung des Schwefels.
- 25 Fig. 3 zeigt das Fließschema einer dritten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einem Blasensäulenreaktor.

Die Rieselbettreaktoren 1 in Fig. 1 und 2 enthalten eine Füllkörperschüttung möglichst hoher Oberfläche, bevorzugt über $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$, auf der sich ein Mikroorganismenbewuchs bildet. Gleichzeitig ist ein möglichst großes freies Volumen der Füllkörperschüttung - bevorzugt mehr als 60 % - vorteilhaft, um Verstopfungen des Rieselbettes durch den gebildeten Schwefel auszuschließen.

35 Als Füllkörpermaterialia-

lien kommen beispielsweise die in biologischen Tropfkörperanlagen eingesetzten PVC-Kunststofffüllkörper in Frage. Besonders geeignet sind auch speziell porös gebrannte Keramikfüllkörper, die sehr günstige Voraussetzungen für
5 eine Mikroorganismenbesiedlung bieten. Auch Aktivkohle kann als Trägermaterial für die Mikroorganismenkulturen eingesetzt werden.

Das Volumen der Füllkörperschüttung wird bestimmt durch
10 die wirksame, mit Mikroorganismen besiedelte Oberfläche des Rieselbettes sowie durch den Volumenstrom des zu reinigenden Gases. Ein besonders vorteilhafter Bereich des auf die Gesamtoberfläche der Füllkörper bezogenen Gasdurchsatzes liegt zwischen 0,01 und 0,1 m³/m²h.

15 Dem zu reinigenden schwefelwasserstoffhaltigen Gastrom, der im Gegenstrom zum Wasch- und/oder Spülflüssigkeitsstrom von unten (8) bzw. im Gleichstrom zum Wasch- und/oder Spülflüssigkeitsstrom von oben (11) in den biologischen Reaktor (1) geführt wird, wird - falls nicht ausreichend Sauerstoff vorhanden ist - eine für die biologische Oxidation des Schwefelwasserstoffes ausreichende Menge an Sauerstoff, beispielsweise in Form von Luftbeigemischt ((9) bzw. (12)). Die minimal erforderliche Sauerstoffmenge ergibt sich aus der Stöchiometrie der Oxidationsreaktion vom Schwefelwasserstoff zum elementaren Schwefel zu 0,5 mol O₂ pro mol Schwefelwasserstoff. Mit Rücksicht auf die Stofftransportvorgänge ist die Sauerstoffmenge aber höher zu wählen, wobei ein vorteilhafter
20 Bereich zwischen 2 mol O₂/mol H₂S und 20 mol O₂/mol H₂S
25 liegt. Bei einem Schwefelwasserstoffgehalt von 5000 Vol-ppm
30

ergibt sich damit für die Sauerstoffkonzentration im ein-
tretenden Gasstrom ein Bereich von ca. 1 Vol-% bis 10 Vol-%.
Vorzugsweise wird ein Bereich von 1,5 bis 3 Vol-% gewählt.
Auch bei geringeren Schwefelwasserstoffgehalten ist die
5 Einhaltung dieses Sauerstoffkonzentrationsbereiches im Roh-
gas zu empfehlen. Der gereinigte Gasstrom tritt im Gegen-
strombetrieb oben (10), im Gleichstrombetrieb unten (13)
aus dem biologischen Reaktor aus.

10 In den Rieselbettreaktoren (Zeichnung 1 und 2) wird kon-
tinuierlich oder intermittierend ein Wasch- und/oder Spül-
flüssigkeitsstrom über die Füllkörperschüttung geleitet,
der

- der Befeuchtung der Mikroorganismenkulturen
- der Zufuhr von Nährstoffen und
- 15 - dem Ausspülen des gebildeten elementaren Schwefels aus
dem Rieselbett dient.

Der Menge und gleichmäßigen Verteilung des Flüssigkeits-
stromes kommt große Bedeutung zu, da der Mikroorganismen-
bewuchs zum einennicht austrocknen sollte, zum anderen
20 aber ein zu hoher Flüssigkeitsanteil im Rieselbett durch
verlängerte Transportwege und Reduzierung der wirksamen
Oberfläche die Stoffaustauschbedingungen verschlechtert.
Bei trockenen Gasen liegt der Bereich der Flüssigkeitsströ-
mung vorteilhafterweise zwischen 0,1 und 20, besonders be-
25 vorzuzt zwischen 0,2 und 5 l Flüssigkeit/m³ Gas.

Bei flüssigkeitsgesättigten oder kondensathaltigen Gasströ-
men kann auf einen Flüssigkeitsstrom zur Feuchthaltung des
Mikroorganismenrasens teilweise ganz verzichtet werden.

Neben der Befeuchtung dient der Flüssigkeitsstrom der Zufuhr von Nährstoffen und Spurenelementen, beispielsweise von Phosphor. Außerdem können die Mikroorganismenkulturen anstelle einer Sauerstoffzufuhr mit dem Gasstrom über die Spülflüssigkeit mit der erforderlichen Menge an Oxidationsmittel, beispielsweise in Form von Wasserstoffperoxid, versorgt werden.

Eine wesentliche Aufgabe des Flüssigkeitsstromes ist die Auswaschung des im Rieselbett gebildeten elementaren Schwefels, die entweder kontinuierlich durch die Spülflüssigkeit oder intermittierend zu definierten Waschzyklen erfolgen kann. Die Abtrennung des elementaren Schwefels aus dem Flüssigkeitsstrom kann entweder in einer im Rieselbettreaktor angeordneten Sedimentationszone (2) mit Schwefelabzug (3) durchgeführt werden - wie aus Zeichnung 1 ersichtlich - oder in einer gesonderten Trennstufe (2) - wie in Zeichnung 2 dargestellt. Als Separationsstufe kommt hierbei beispielsweise neben der Sedimentation ein Hydrozyklon in Frage.

Die Spül- und/oder Waschflüssigkeit kann entweder über den Zulauf (4) und den Ablauf (7) in einmaligem Durchgang durch den Rieselbettreaktor geführt werden oder es wird über die Pumpe (6) ein Flüssigkeitskreislauf aufrechterhalten. Nährstoffe, Spurenelemente sowie gegebenenfalls Oxidationsmittel können dem Flüssigkeitszulauf zudosiert werden (5).

Da der optimale pH-Bereich für die biologische Oxidation von Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel zwischen pH 5 und pH 9, besonders bevorzugt zwischen pH 6,8 und pH 7,5

liegt, kann über (5) auch eine Korrektur des pH-Wertes der zulaufenden oder im Kreislauf geführten Spül- und/oder Waschflüssigkeit z.B. mittels Natronlauge erfolgen.

- 5 Als Spül- und/oder Waschflüssigkeit können beliebige Wasser- bzw. Abwasserströme genutzt werden wie beispielsweise Flußwasser, Brauch- oder Trinkwasser - hier ist die Zumischung mineralischer Nährstoffe erforderlich - sowie Abwässer aus biologischen Abwasserbehandlungsanlagen. Bei-
- 10 spielsweise ist es beim Einsatz des Verfahrens zur Schwefelwasserstoffentfernung aus Biogasen, wie sie bei der anaeroben Schlammstabilisierung gebildet werden, äußerst vorteilhaft, unmittelbar das Trübwasser aus der anaeroben Stufe zu verwenden, das sämtliche für die Mikroorganismen-
- 15 population erforderlichen Nährstoffe und Spurenelemente enthält und in ausreichender Menge kostenfrei zur Verfügung steht. Ebenso kann z.B. nach Vorklärung der Abwasserzulauf einer Kläranlage oder der Ablauf aus dem aeroben Belebungsbecken einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage
- 20 für das erfindungsgemäße Verfahren als Spül- und/oder Waschflüssigkeit verwendet werden.

- Um die Anfahrphase des biologischen Rieselbettreaktors zu verkürzen, ist ein Animpfen des Spül- und/oder Waschwassers
- 25 beispielsweise mit Klärschlamm aus kommunalen Abwasserreinigungsanlagen zu empfehlen.

- Anstelle eines Rieselbettes kann - wie in Zeichnung 3 dargestellt - auch ein Blasensäulenreaktor (1) zur biologischen
- 30 Oxidation von in Gasgemischen enthaltenem Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel eingesetzt werden.

- Dem zu reinigenden Gasgemisch (8) wird - falls erforderlich - Sauerstoff, bevorzugt in Form von Luft zugemischt (9), bevor es feinverteilt in den Blasensäulenreaktor (1) eintritt. Nach Durchströmen der im Reaktor enthaltenen Belebtschlamm suspension mit Trockensubstanzgehalten bevorzugt zwischen 10 und 100 g TS/l, besonders bevorzugt zwischen 60 und 80 g TS/l, tritt das Gasgemisch aus dem Blasensäulenreaktor aus (10).
- 10 Über einen Kreislauf (6) kann dem Blasensäulenreaktor die zur Aufrechterhaltung des optimalen pH-Bereiches - zwischen pH 5 und pH 9, besonders bevorzugt zwischen pH 6,8 und pH 7,5 - erforderliche Menge an Neutralisationsmittel und - analog zum Rieselbettreaktor - ein Oxidationsmittel wie
- 15 H_2O_2 zudosiert werden. Ein Teil der Belebtschlamm suspension wird in eine Trennstufe (2), z.B. eine Sedimentation geführt, aus der der im Blasensäulenreaktor gebildete elementare Schwefel gemeinsam mit dem abgeschiedenen Schlamm abgezogen werden kann (3), während die weitgehend feststoff-
- 20 freie Flüssigkeit abströmt (7). Die entnommene Schlammmenge muß durch eine Schlamm suspension, die auf den im Blasensäulenreaktor vorhandenen Trockensubstanzgehalt eingedickt ist, ergänzt werden (4). Als Schlammreservoir kommen beispielsweise die in kommunalen und industriellen biologischen Abwasserreinigungsanlagen in aeroben und anaeroben
- 25 Stufen gebildeten Überschußschlämme in Frage.
- Die Effizienz der Schwefelwasserstoffoxidation zu elementarem Schwefel im Blasensäulenreaktor kann durch Zugabe
- 30 von Trägermaterialien wie z.B. Aktivkohle, auf denen sich die Mikroorganismen ansiedeln, erhöht werden.

Da die Stoffübergangsbedingungen in einem Blasensäulenreaktor weniger günstig sind als in einem Rieselbettreaktor und zudem ein Teil des Oxidationsmittels von der Bakteriensuspension zum Abbau organischer Stoffe gezehrt wird, ist eine höhere Oxidationsmittelmenge - eingebracht entweder über den Gasstrom, bevorzugt in Form von Luft oder über den Schlammkreislauf, bevorzugt in Form von H_2O_2 - als beim Rieselbettreaktor erforderlich. Als besonders geeignetes Molenvverhältnis von O_2 zu H_2S ist im Blasensäulenreaktor ein Bereich zwischen 3 mol O_2 /mol H_2S und 25 mol O_2 /mol H_2S anzusehen, womit sich beispielsweise bei einem Schwefelwasserstoffgehalt von 5000 Vol-ppm ein besonders vorteilhafter Sauerstoffgehalt des Rohgases von 1,5 Vol-% bis 12,5 Vol-% ergibt. Eine Einhaltung dieser Sauerstoffkonzentration ist auch bei geringeren Schwefelwasserstoffgehalten des Rohgases vorteilhaft.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird sowohl im Rieselbett- als auch im Blasensäulenreaktor bevorzugt im Temperaturbereich für mesophile Mikroorganismen, d.h. zwischen 20 °C und 45 °C betrieben, kann aber nach entsprechender Adaptionsphase des Mikroorganismenkulturen auch in den Temperaturbereichen von 0 °C bis 20 °C und von 45 °C bis 75 °C erfolgreich eingesetzt werden.

Beispiel 1

In einer kommunalen Kläranlage wird ein Biogasstrom von $50 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$ mit folgender mittleren Zusammensetzung

- CH_4 70 Vol-%
- 5 - CO_2 28 Vol-%
- H_2S 7000 Vol-ppm

10 in einem Rieselbettreaktor mit einer Füllkörperschüttung von 5 m^3 Volumen behandelt. Als Füllkörper finden aus der Tropfkörperteknik bekannte zylindrische PVC-Schüttmaterialien mit 50 mm Durchmesser, 50 mm Länge und einer spezifischen Oberfläche von $150 \text{ m}^2/\text{m}^3$ Verwendung. Der Leerraumanteil der Schüttung beträgt 96,5 %.

15 Vor Eintritt in den mit Klärschlamm angeimpften Rieselbettreaktor wird dem Biogas Luft in einem Anteil von 15 Vol-% zugemischt.

20 Als Spülflüssigkeit wurde zunächst das aus dem Faulturm der Kläranlage ablaufende Trübwasser genutzt, das kontinuierlich mit $1 \text{ m}^3/\text{h}$ - dies entspricht einem auf den Gasstrom bezogenen Flüssigkeitsdurchsatz von $17 \text{ l}/\text{m}^3_{\text{Gas}}$ - das Rieselbett im Gegenstrom zum Biogas durchströmte. Am Austritt aus dem Rieselbettreaktor wies das Gas folgende Zusammensetzung auf:

- 25 - CH_4 60 Vol-%
- CO_2 24 Vol-%
- N_2 13 Vol-%
- 30 - O_2 2 Vol-%
- H_2S 200 Vol-ppm

Bezogen auf den ursprünglichen Schwefelwasserstoffgehalt des Biogases bedeutet dies eine Reinigungsleistung von 97 %.

- 5 Es zeigte sich, daß die Reinigungsleistung bezüglich Schwefelwasserstoff unabhängig von der Art der Spülflüssigkeit - es wurde Trübwasser aus dem Faulturm der Kläranlage und vorgeklärtes Kommunalabwasser verwendet - und unabhängig davon, ob die Spül- und/oder Waschflüssigkeit
- 10 nur einmal das Rieselbett durchströmt oder im Kreislauf geführt wird, in der Größenordnung zwischen 96 % und 98 % lag. Bei kondensathaltigen Biogasströmen konnte der Spülflüssigkeitsstrom sogar mehrtägig unterbrochen werden, ohne daß die biologische Schwefelwasserstoffoxidation zu
- 15 vorwiegend elementarem Schwefel signifikant beeinflußt wurde.

Mindestens ca. 80 % des im Rieselbettreaktor aus dem Gasstrom abgetrennten Schwefels konnten als elementarer Schwefel mittels der Spül- und/oder Waschflüssigkeit aus dem Reaktor ausgetragen werden.

Beispiel 2

Einem Biogasstrom von 15 l_N/h mit folgender Zusammensetzung

- CH₄ 70 Vol-%
- 5 - CO₂ 28 Vol-%
- H₂S 7000 Vol-ppm

10 wurden 10 l_N/h Luft zugemischt, bevor das Gasgemisch über eine am Reaktorboden angeordnete Glasfritte einem Labor-Blasensäulenreaktor von 6 l Volumen zugeführt wurde.

15 Der Reaktor enthielt 5 l einer aus der Nacheindickung einer an aerob-biologischen Stufe entnommenen Belebtschlamm-suspension mit einem Trockensubstanzgehalt von 50 g TS/l.

Der aus dem Blasensäulenreaktor austretende Reingasstrom wies folgende Zusammensetzung auf:

- CH₄ 42 Vol-%
- 20 - CO₂ 16 Vol-%
- N₂ 32 Vol-%
- O₂ 7 Vol-%
- 25 - H₂S 500 Vol-ppm.

Bezüglich Schwefelwasserstoff ergab sich somit - unter Berücksichtigung des Verdünnungseffektes durch die zuge-mischte Luft - ein Reinigungsgrad von 86 %.

Nach Zumischung von 2 g/l pulverisierter Aktivkohle zu der Belebtschlamm suspension reduzierte sich der Schwefelwasserstoffgehalt des aus dem Blasensäulenreaktor austretenden Reingasstromes nach mehrtägiger Einlaufphase, in
5 der sich eine teilweise Besiedlung der Aktivkohle mit Mikroorganismen einstellte, von 500 Vol-ppm auf 200 Vol-ppm. Dies entspricht bei Berücksichtigung der Verdünnung durch die zugemischte Luft einer Reinigungsleistung von 94 Vol-%. Auch in diesem Beispiel hatte der aus dem Gas-
10 strom abgetrennte Schwefel zu mindestens ca. 80 % die Form von elementarem Schwefel, der Rest von gelöstem Sulfat, und konnte durch periodisches Abziehen von Trägerflüssigkeit aus dem Reaktor entfernt werden.

- 1 -

Imhausen-Chemie GmbH
D-7630 Lahr/Schwarzwald

WM/dl

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Entfernen von Schwefelwasserstoff aus Abgas, insbesondere aus einem von anaeroben Prozessen stammenden Faulgas oder Biogas, bei dem das Abgas durch einen biologischen Reaktor geleitet und der Schwefelwasserstoff durch die Stoffwechsellätigkeit von in dem Reaktor vorhandenen Mikroorganismen umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß dem Reaktor gleichzeitig mit dem Abgas Sauerstoff in einer Menge zugeführt wird, die größer ist als die Sauerstoffmenge, die zur Oxidation des aus dem Abgas zu entfernenden Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel stöchiometrisch erforderlich ist, daß der Schwefelwasserstoff im Reaktor mittels der Mikroorganismen zu elementarem Schwefel und/oder zu einer in Wasser löslichen Schwefel-Sauerstoff-Verbindung oxidiert wird, und daß der elementare Schwefel bzw. die gelöste Schwefel-Sauerstoff-Verbindung mittels Flüssigkeit aus dem Reaktor ausgetragen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff dem dem Reaktor zuzuführenden Abgas beigemischt wird, insbesondere durch Beimischen von Luft.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff mittels einer dem Reaktor zusätzlich zum Abgas ständig zugeführten Flüssigkeit zugeführt wird, die den Sauerstoff oder eine oxidierende Verbindung, insbesondere Wasserstoffperoxid, gelöst enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroorganismen an einer festen Reaktorfüllung, insbesondere in Form einer Füllkörperschüttung, angesiedelt sind, und daß die Reaktorfüllung ständig von dem Abgas sowie ständig oder zeitweise von einer Nähr- und/oder Spülflüssigkeit nach Art eines Tropfkörpers durchströmt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zugeführte Sauerstoffmenge so eingestellt ist, daß der Schwefelwasserstoff im wesentlichen zu elementarem Schwefel oxidiert wird und daß der elementare Schwefel durch Abspülen von den Füllkörpern mittels der Nähr- und/oder Spülflüssigkeit aus dem Reaktor ausgetragen wird.

- 3 -

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroorganismen in dem Reaktor in Form einer Belebtschlamm suspension in einer Trägerflüssigkeit vorliegen, in welche das Abgas eingeblasen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoffmenge so eingestellt wird, daß der Schwefelwasserstoff ganz oder überwiegend zu elementarem Schwefel oxidiert wird und aus dem Reaktor durch ständiges oder periodisches Abziehen von Trägerflüssigkeit entfernt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß soviel Sauerstoff zugeführt wird, daß das Molverhältnis von O_2 zu H_2S zwischen 2 und 25 mol O_2 /mol H_2S liegt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoffgehalt des zu reinigenden Gasstromes zwischen 1 und 12,5 Vol-% eingestellt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß der biologische Reaktor
in einem Temperaturbereich zwischen 0 °C und 75 °C
zwischen
vorzugsweise 20 °C und 45 °C betrieben wird.

11. Verfahren nach Anspruch 4, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß der auf die Füllkörper-
oberfläche bezogene Gasdurchsatz zwischen 0,01 m³/m²h
und 0,1 m³/m²h liegt, und ein Wasch- und/oder Spül-
flüssigkeitsstrom in einer Menge zwischen 0,2 l/m³ Gas
und 20 l/m³ Gas bezogen auf 1 m³ des zu reinigenden
Gases zugeführt wird.

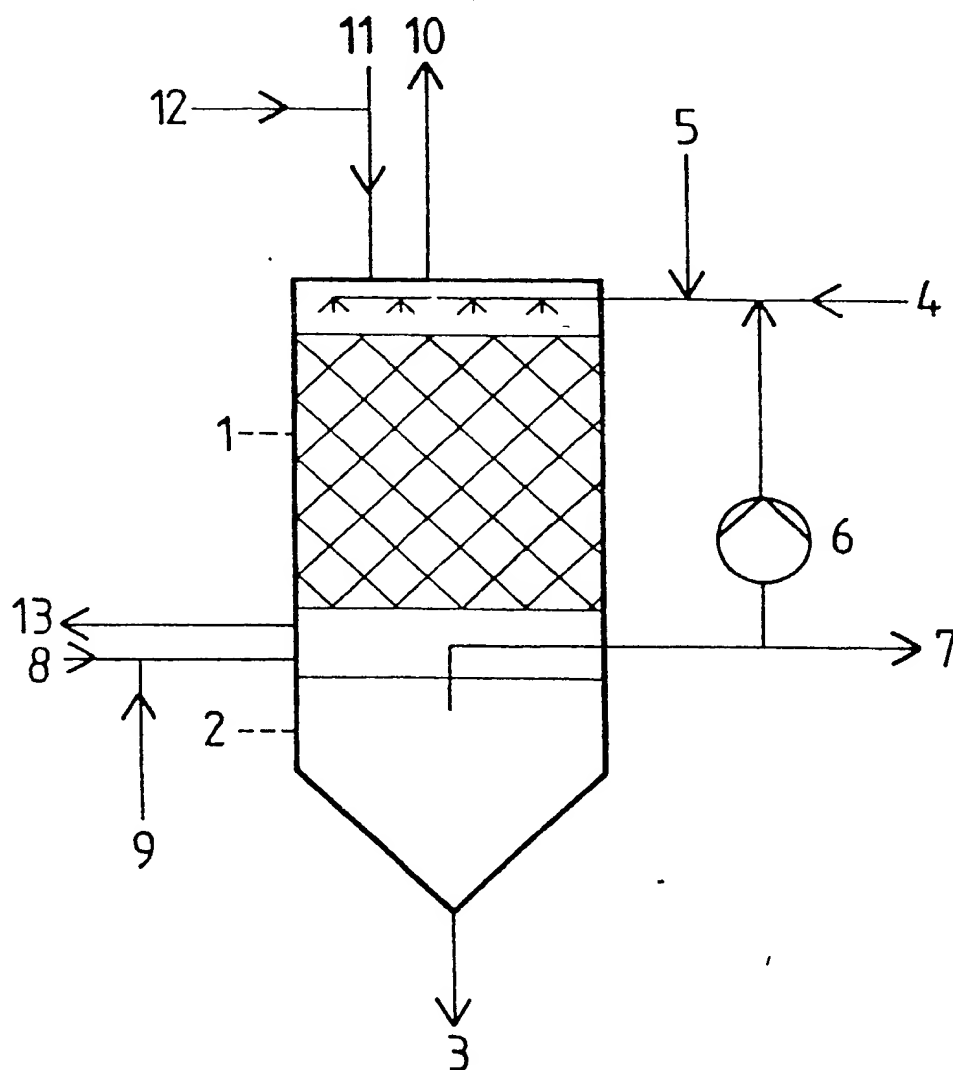
FIG. 1

FIG. 2

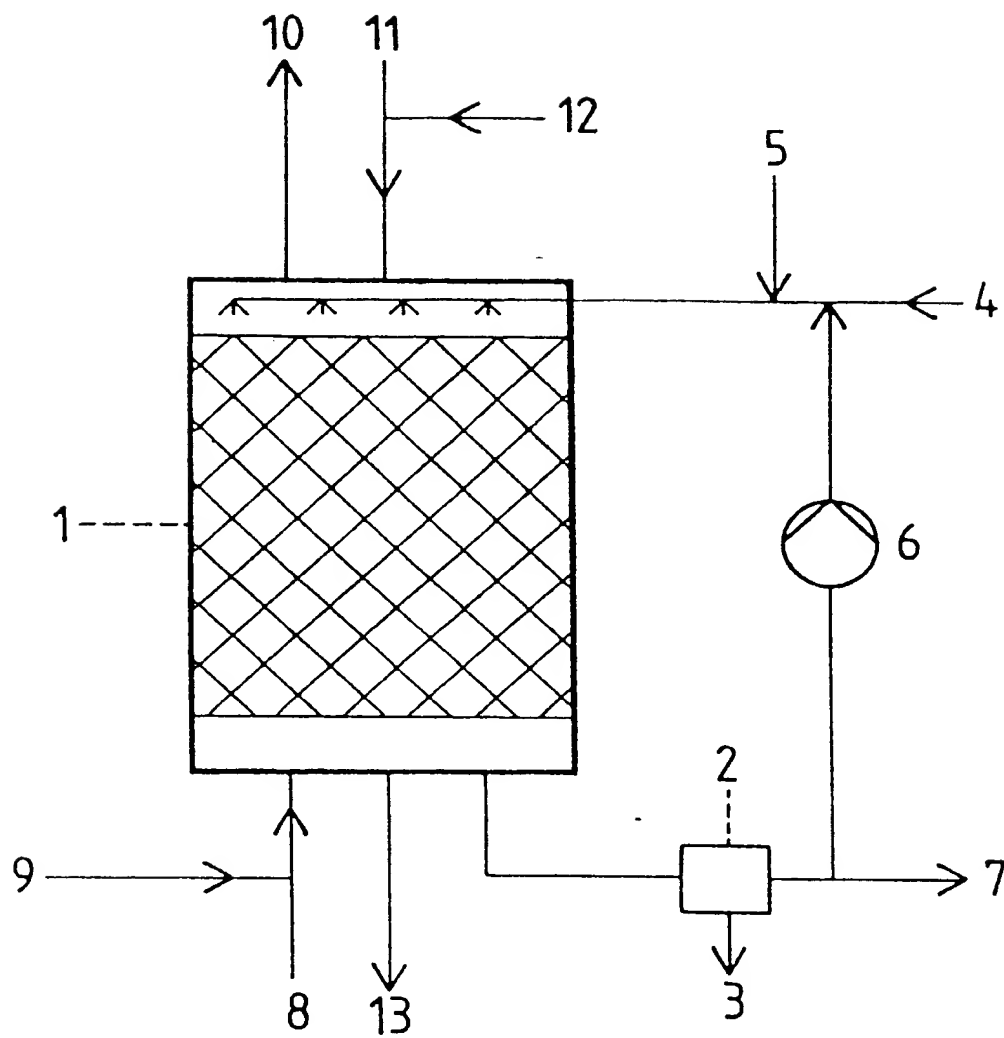
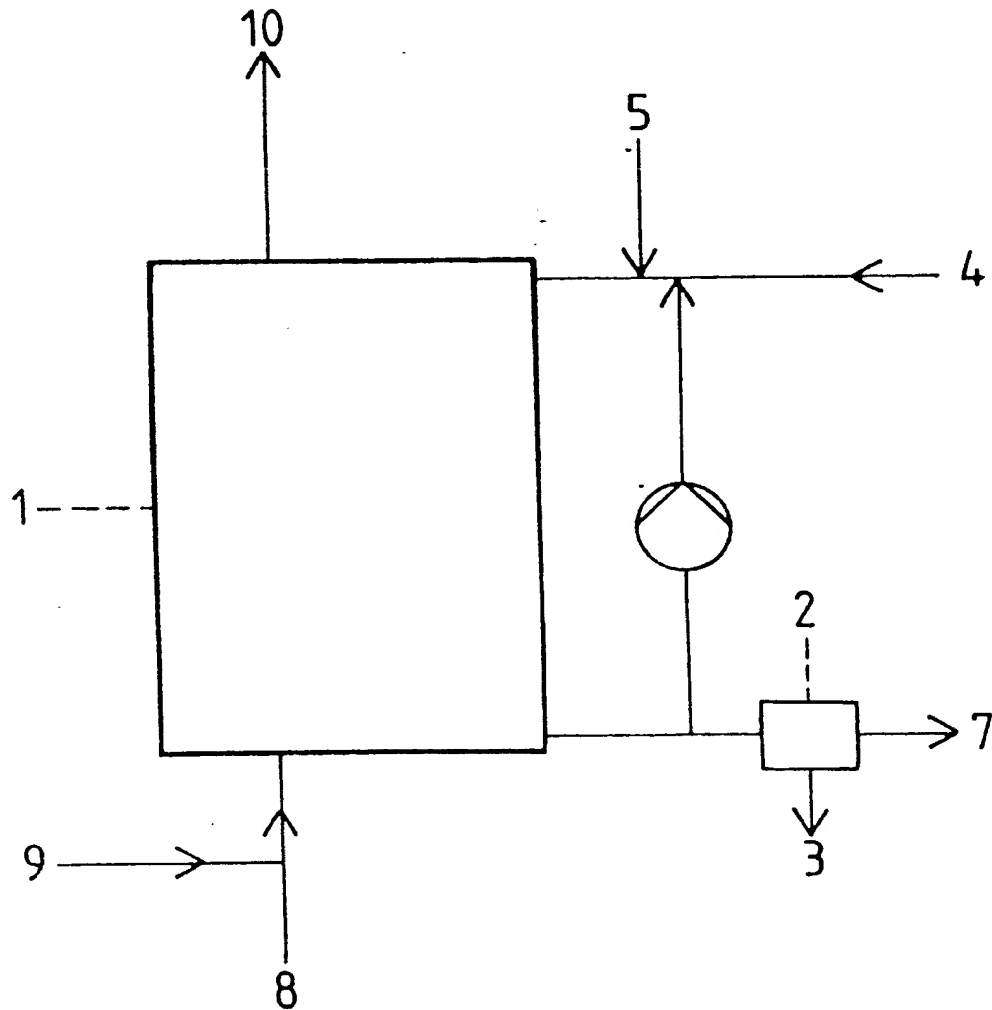


FIG. 3

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 224 889
A3

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **86116581.9**

⑤① Int. Cl.⁴: **B 01 D 53/00**

⑱ Anmeldetag: **28.11.86**

③① Priorität: **29.11.85 DE 3542345**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **10.06.87**
Patentblatt 87/24

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

⑧⑧ Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **30.11.88 Patentblatt 88/48**

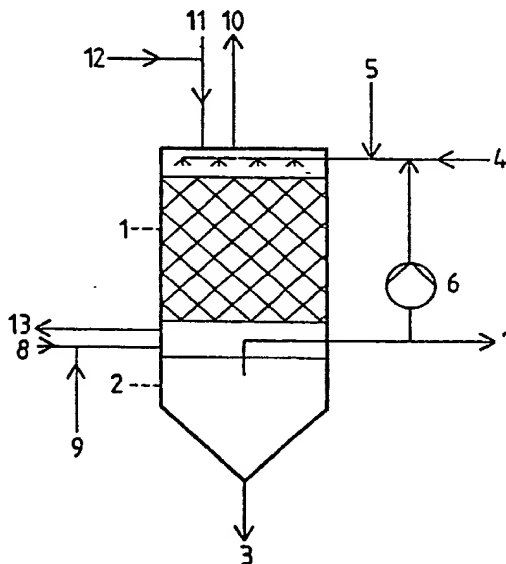
⑦① Anmelder: **Imhausen-Chemie Gesellschaft mit
beschränkter Haftung, Kaiserstrasse 95, D-7630 Lahr
(DE)**

⑦② Erfinder: **Kleis, Gustav, Kiefernweg 9,,
D-7630 Lahr-Kuhbach (DE)**
Erfinder: **Renner, Hans Joachim Dr., Kiefernweg 7,,
D-7630 Lahr-Kuhbach (DE)**
Erfinder: **Schelchshorn, Joachim Dr., Merzengasse 11,,
D-7630 Lahr (DE)**

⑦④ Vertreter: **Glawe, Delfs, Moll & Partner Patentanwälte,
Postfach 26 01 62 Liebherrstrasse 20,
D-8000 München 26 (DE)**

⑤④ **Verfahren zum Entfernen von Schwefelwasserstoff aus Abgas.**

⑤⑦ Zur Abtrennung von Schwefelwasserstoff aus Abgas wird das Abgas einem biologischen Reaktor (1) in welchem Mikroorganismen suspendiert oder auf einem Festbett vorhanden sind, zugeführt. Durch gleichzeitige Zuführung von Sauerstoff in einer Menge, die größer ist als die Sauerstoffmenge, die zur Oxidation des im Abgas enthaltenen Schwefelwasserstoffs zu elementarem Schwefel nötig ist, wird erreicht, daß als Ergebnis des Stoffwechselvorgangs der Mikroorganismen elementarer Schwefel oder eine in Wasser leicht lösliche Schwefel-Sauerstoff-Verbindung entsteht. Dieses Produkt kann leicht mittels Flüssigkeit aus dem Reaktor ausgetragen werden.



EP 0 224 889 A3

ACTORUM AG



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0224889

Nummer der Anmeldung

EP 86 11 6581

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	FR-A-2 331 367 (COURTAULDS LTD) * Ansprüche 1-10; Seite 6, Zeile 15 - Seite 7, Zeile 17; Figur 1; Beispiel 1 *	1,3-5, 10,11	B 01 D 53/00
X	* Seite 7, Zeile 18 - Seite 8, Zeile 17; Figur 2; Beispiel 2 *	1,6,7	
X	JP-B-57 170 181 (NISHIHARA KANKIYOU) * Spalte 3, Zeilen 1-8 * & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 7, Nr. 11 (C-145)[1156], 18. Januar 1983 (Kat. X); & EP-A-0 218 958 (COMBUSTION ENGINEERING) (Kat. X,E) ---	1,4,5	
A	FR-A-2 390 198 (HAZEMAG) * Seite 6, Zeile 16 - Seite 7, Zeile 19; Figur 1 *	1,2	
D,A	DE-A-3 345 944 (DECHEMA) * Seite 13; Figur 2 *	1,4,5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4) B 01 D 53/00 C 01 B 17/00 C 12 P 5/00
D,A	DE-A-3 428 798 (LINDE) * Seite 8, Zeile 4 - Seite 10, Zeile 17; Figur *	1-4	
D,A	EP-A-0 132 503 (GEBR. WEISS) * Ansprüche 1,5,6 *	1,2,9	
D,A	DE-A-3 217 923 (CEILCOTE) * Seite 7, Zeile 15 - Seite 8, Zeile 4; Seite 11, Zeile 8 - Seite 13, Zeile 8; Figur 1 *	1,4,5	
A	DE-C-2 560 385 (I. SEKOULOV) * Spalte 2, Zeile 29 - Spalte 3, Zeile 27; Figur *	3	-/-

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 01-09-1988	Prüfer KANOLDT W.W.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Seite 0224889

Nummer der Anmeldung

EP 86 11 6581

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 157 317 (KRUPP) * Ansprüche 1,3 *	3,10	
A	DE-A-3 227 375 (KERAMCHEMIE)		
A	CHEMIE-INGENIEUR-TECHNIK, Band 56, Nr. 4, 1984, Seiten 279-286, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, DE; H. BRAUER: "Biologische Abluftreinigung" * Insgesamt *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 01-09-1988	Prüfer KANOLDT W.W.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)